

УДК 669.018.29

Н.М. Вознесенская¹, О.А. Тонышева¹, Э.А. Елисеев¹**СОВРЕМЕННЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ СТАЛИ КРИОГЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ И ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ СВОЙСТВА (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-1-3-14

Проведен обзор отечественных и зарубежных сталей криогенного назначения. Рассматриваются стали различных систем легирования и особенности их термической обработки. Проведен анализ влияния легирующих элементов, оказывающих наиболее существенное воздействие на структуру и свойства сталей криогенного назначения. Представлены наиболее характерные стали рассмотренных классов и даны их механические свойства. Рассмотрены тенденции развития легирования и термообработки сталей криогенного назначения.

Ключевые слова: хладостойкие стали, стали для криогенной техники, стали для цистерн с сжиженным природным газом, аустенитные стали, хромоникелевые стали, хромомарганцевые стали.

Н.М. Voznesenskaya¹, О.А. Tonysheva¹, Е.А. Eliseev¹**MODERN STRUCTURAL STEELS OF CRYOGENIC PURPOSE AND INFLUENCE OF SOME ALLOYING ELEMENTS ON THEIR PROPERTIES (review)**

Reviews domestic and foreign cryogenic steels. Steels of different alloying systems and peculiarities of their heat treatment are considered. The analysis of the influence of alloying elements that have the most significant impact on the structure and properties of cryogenic steels. The most characteristic steels of the considered classes are presented and their mechanical properties are given. The tendencies of development of alloying and heat treatment of cryogenic steels are considered.

Keywords: cryogenic steels, steels for cryogenic equipment, tank steels for liquefied natural gas, austenitic steels, chromium-nickel steels, chromium-manganese steels.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Ускоренные темпы развития ракетно-космической техники, инфраструктуры транспортировки, хранения, переработки и использования природного газа, а также систем с использованием сверхпроводников – все это поставило на рубеже XX и XXI веков задачу разработки и всестороннего исследования материалов для низкотемпературной и криогенной техники [1]. При эксплуатации оборудования в условиях низких и криогенных температур выдвигаются особые требования к используемым в таком оборудовании материалам, а также необходимо их совмещение с требованиями, предъявляемыми к обычным конструкционным материалам. Важнейшими критериями при выборе материалов криогенного назначения являются:

- стабильность фазового состава, сопротивление хрупкому разрушению при рабочих температурах;
- совместимость с рабочей средой;
- технологичность в процессе производства оборудования;
- экономическая целесообразность и т. п.

Важным критерием является обеспечение надежности, долговечности и безопасной эксплуатации агрегатов криоустановок в процессе длительной эксплуатации.

Материалы для хранения жидкого газа должны сохранять вязкость разрушения и обладать высокой прочностью, чтобы иметь минимальную толщину стенки цистерны, хорошо свариваться без риска хрупкого разрушения. Стали и сплавы, отвечающие указанным требованиям, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Температура сжиженных газов и использование основных типов материалов		
Газ	Температура сжиженного газа, °С	Основной тип материала
Аммоний	-33,4	Углеродистые стали
Пропан	-(42,1–45,5)	Мелкозернистые стали без алюминия
Пропилен	47,7	Стали с 2,25% (по массе) Ni
Диоксид углерода	-78,5	Стали с 3,5% (по массе) Ni
Этан	-88,4	
Этилен	-103,8	Стали с 5–9% (по массе) Ni
Криптон	-151	
Метан (природный газ)	-163	
Кислород	-182,9	
Аргон	-185,9	
Азот	-195,8	Аустенитные (коррозионностойкие) стали
Водород	-252,8	Алюминиевые сплавы
Гелий	-268,9	
Примечание. Температура абсолютного нуля составляет -273,18°С.		

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что в качестве материалов для изготовления цистерн для хранения сжиженного природного газа (СПГ) при температуре -163°С наиболее подходят:

- стали с содержанием 5–9% (по массе) никеля (хромоникелевые и хромомарганцевые стали);
- аустенитные стали (хромоникелевые и хромоникельмарганцевые стали).

Далее приведены свойства сталей криогенного назначения, влияние основных легирующих элементов и особенности термической обработки указанных сталей.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 8.2. «Высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие свариваемые стали с высокой вязкостью разрушения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

Хромоникелевые стали

Широко распространенными в криогенной технике являются коррозионностойкие стали аустенитного класса с содержанием 18–20% (по массе) Cr и 8–12% (по массе) Ni, стабилизированные или нестабилизированные ниобием или титаном. Эти стали являются основными конструкционными материалами для многих областей криогенной техники, так как они обладают хорошей технологичностью при холодной пластической

деформации, необходимой при изготовлении конструкций; сравнительно просто свариваются, не требуют термической обработки после изготовления конструкций, обладают высокой прочностью и высоким сопротивлением ударным нагрузкам при низких температурах, вплоть до температуры кипения жидкого гелия.

Кроме того, высокая коррозионная стойкость обуславливает использование аустенитных хромоникелевых сталей в качестве конструкционного материала для производства, хранения и транспортировки криогенных жидкостей. Большим преимуществом этой группы сталей является способность сохранять высокую ударную вязкость после многолетней эксплуатации при низких температурах, что указывает на их нечувствительность к эффектам старения во времени.

Содержание указанного количества хрома обеспечивает способность сталей к пассивации. Для термической обработки стали закаливают с температуры $\sim 1100^\circ\text{C}$ в воде без последующего отпуска [3]. Высокая температура закалки необходима для растворения карбидов легирующих элементов и получения структуры однородного аустенита.

Кроме изготовления емкостей и резервуаров различного назначения, требующих хорошей свариваемости материалов [4], упомянутые стали применяют для изготовления таких деталей криогенного оборудования, как фиттинги, трубы, клапаны.

Однако указанная группа сталей в условиях охлаждения и в результате деформации склонна при работе в интервале криогенных температур к мартенситным превращениям, что в ряде случаев делает эти стали непригодными к использованию в качестве конструкционного материала.

Так, в настоящее время ускоренно развивается экспериментальная физика низких температур, которая является существенным потребителем металлических материалов и в первую очередь таких, у которых отсутствуют ферромагнитные фазы при температурах исследования, близких к абсолютному нулю. В этом случае широкое применение находят коррозионностойкие хромоникелевые стали аустенитного класса с содержанием 18–25% (по массе) Cr и 14–25% (по массе) Ni [5]. Такие стали применяют в целом ряде уникальных и серийных установок и приборов. Для криостатов, азотных, гелиевых ожижителей, различных емкостей для содержания жидких азота, водорода, кислорода, в том числе больших объемов, используют аустенитные хромоникелевые стали указанного типа.

Аустенитные хромоникелевые стали с содержанием 14–25% (по массе) Ni обладают высокими механическими свойствами при криогенных температурах и стабильностью размеров, удовлетворительной свариваемостью в больших сечениях, хорошей коррозионной стойкостью. Структура характеризуется отсутствием ферромагнитных фаз и полным подавлением мартенситного превращения в течение продолжительного времени эксплуатации даже при температурах, близких к абсолютному нулю.

Область использования хромоникелевых сталей в связи с развитием новых отраслей техники расширяется. В последние годы эти стали наряду с титановыми и алюминиевыми сплавами применяют для оболочек топливных баков ракет, а также для деталей жидкостных ракетных двигателей (системы трубопроводов, укрепляющие кольца, форсунки). Из стали 06X25H20 выполнен корпус второй ступени Centaur ракеты-носителя Atlas V. В данной ступени используются криогенные виды топлива: жидкий водород LH₂ и жидкий кислород в качестве окислителя LOX. Ступень спроектирована таким образом, что основная часть корпуса совмещена с баком для жидкого водорода.

Следует отметить важную особенность аустенитных хромоникелевых сталей — сохранение высокой ударной вязкости после значительных внешних воздействий, таких как пластическое деформирование или облучение нейтронами, которые приводят к охрупчиванию многих металлов и сплавов.

Механические свойства закаленных аустенитных хромоникелевых сталей при комнатной температуре представлены в табл. 2 [5].

Таблица 2

Механические свойства закаленных аустенитных хромоникелевых сталей при комнатной температуре

Сталь	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
	МПа		%	
X18H10T	600	250	55	70
19-10-0,08 C (AiSi-304)	600	230	60	70
25-20 (AiSi-310)	670	320	60	65
X25H18	740	320	44	66
X18H20	600	270	55	75

Несмотря на широкий спектр положительных свойств этой группы сталей, приведенных ранее, применение аустенитных хромоникелевых сталей сдерживается присущей им невысокой прочностью при комнатной температуре.

В криогенной технике находят применение хромоникелевые аустенитные стали повышенной прочности, дополнительно легированные элементами, способствующими дисперсионному твердению при соответствующей термической обработке. Например, в ракетостроении в США применяется легированная титаном сталь 0X15H25MT2, обладающая высокими механическими свойствами в интервале температур от -253 до +1000 °C. Высокая прочность стали 0X15H25MT2 достигается при выделении упрочняющей фазы Ni_3Ti после термической обработки по режиму: закалка после выдержки в интервале температур от 900 до 1000 °C с последующим старением в интервале температур от 700 до 760 °C в течение 16 ч. Механические свойства этой стали приведены в табл. 3.

Таблица 3

Механические свойства стали 0X15H25MT2

Температура испытания, °C	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
	МПа		%	
25	1060	530	37	59
-196	1420	1010	38	45
-253	1480	1060	32	54

Исследования, проведенные в России [6], показали перспективность применения при низких температурах дисперсионно-твердеющей аустенитной хромоникелевой стали X12H20T3P после выдержки при 1160 °C в течение 2 ч, охлаждения на воздухе и последующего старения при 700 °C в течение 3 ч. Механические свойства этой стали после указанной термической обработки представлены в табл. 4.

Таблица 4

Механические свойства стали X12H20T3P

Температура испытания, °C	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
	МПа		%	
25	1020	570	31	44
-196	1390	770	29	27
-253	1430	880	10	10

Аустенитные хромоникелевые стали вследствие содержания значительного количества никеля являются достаточно дорогими, поэтому одним из популярных направлений разработки криогенных сталей является уменьшение содержания никеля и введение в состав этих сталей марганца.

Хромоникельмарганцевые стали

Для создания аустенитных сталей, экономнолегированных никелем, способных надежно работать при криогенных температурах, проводят исследования в России и за рубежом. В последнее десятилетие разработано большое количество таких сталей, в которых никель частично заменен марганцем. Хромоникельмарганцевые стали в ряде случаев могут успешно конкурировать с хромоникелевыми аустенитными сталями, но не свободны от главного недостатка хромоникелевых сталей – невысокой прочности при комнатной температуре, поэтому для повышения прочности в состав некоторых сталей вводят азот.

В табл. 5 в качестве примера приведены механические свойства некоторых хромоникельмарганцевых сталей.

Таблица 5

Механические свойства хромоникельмарганцевых сталей

Сталь	Термическая обработка	Температура испытания, °С	σ _в	σ _{0,2}	δ	ψ	KCU, кДж/м ²
			МПа		%		
X14Г14НЗТ	Закалка с 1050 °С в течение 30 мин, охлаждение в воде	20	900	290	50	69	270
		-196	1420	400	41	60	230
		-253	1500	560	22	14	210
X21Н5АГ7	Закалка с 1150 °С в течение 30 мин, охлаждение в воде	20	720	410	49	72	300
		-196	1420	800	49	63	200
		-253	1570	1090	38	42	200
0X17Н5Г9АБ	То же	20	850	450	46	–	100
		-100	1120	700	45	60	80
		-196	1600	1000	35	25	60
X22Н5АГ9	->-	20	880	550	49	–	300
		-100	1200	810	50	64	240
		-196	1600	1200	22	22	140
202 (США) X18Н5АГ8	->-	25	710	330	92	–	–
		-196	1530	600	34	–	–
		-253	1180	780	13	–	–
X13Г9Н2 (ФРГ)	->-	20	700	300	35	–	–
		-120	–	–	–	–	170
		-196	–	–	–	–	60

Например, сталь X14Г14НЗТ обычно рекомендуют для применения в агрегатах, работающих с жидким кислородом, так как сталь хорошо сваривается и обладает хорошей технологичностью. Однако подобно классической стали X18Н10Т она обладает невысоким значением предела текучести при комнатной температуре.

Сталь X21Н5АГ7 имеет более высокие прочностные свойства, обладает достаточной технологичностью как при холодной, так и при горячей деформации, хорошо сваривается. Недостатком этой стали является значительное (до 100 кДж/м² при температуре -253 °С) снижение ударной вязкости в отпущенном состоянии (отпуск при температуре 600–800 °С). Исследованиями установлено [6], что причиной резкого снижения ударной вязкости отпущенной при 600–800 °С стали X21Н5АГ7 является выделение по границам зерен карбида Cr₂₃C₆. В сталях подобного типа при содержании углерода

<0,03% (по массе) не наблюдается описанного ранее охрупчивания вплоть до температуры испытания -253 °С. Для устранения охрупчивания при эксплуатации при температурах -196 и -253 °С требуется закалка деталей с целью растворения зернограницных карбидов.

Аустенитные хромоникельмарганцевые стали рекомендуются в большинстве случаев для работы при температурах до -196 °С, так как при температуре -253 °С резко снижается ударная вязкость.

Хромомарганцевые стали

Для работы при низких температурах находят применение аустенитные стали, в которых никель полностью заменен марганцем с дополнительным легированием азотом. В табл. 6 приведены механические свойства таких сталей.

Таблица 6

Механические свойства хромомарганцевых сталей

Сталь	Термическая обработка	Температура испытания, °С	σ_b	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ	KCU, кДж/м ²
			МПа		%		
X17AG14	Закалка с 1050 °С, охлаждение в воде	20	820	450	53	—	330
		-100	1260	780	55	38	220
		-196	1500	1220	8	10	80
«Тенелон» (США), X18AG14	То же	25	900	490	78	—	—
		-196	1540	1050	13	—	—
		-253	1650	1150	2	—	—
X5Г22 (ФРГ)	-»-	20	800	280	35	30	—
		-120	—	—	—	—	100
		-196	—	—	—	—	65

Низкая пластичность стали «Тенелон» (США) при температуре испытания -253 °С объясняется влиянием растворенного азота (0,4% (по массе)) в аустенитной структуре атомов внедрения.

Хромомарганцевые стали рекомендуются для применения в криогенном машино- и приборостроении при температурах эксплуатации до -196 °С.

На технологические свойства указанных сталей в отпущенном состоянии (в частности, на пластичность при холодном деформировании) существенное влияние оказывает наличие δ -феррита, способствующего охрупчиванию стали. В связи с этим явное предпочтение отдается сталям рассматриваемого типа, обладающим стабильной аустенитной структурой при температурах эксплуатации. В ряде случаев стабильной аустенитной структуры добиваются повышением содержания углерода в стали. Так, сталь 40X10Г14Ю2 не претерпевает мартенситного превращения при охлаждении до -196 °С, сохраняя высокие значения ударной вязкости: при температурах испытания 20 и -196 °С ударная вязкость соответственно равна 216 и 98 Дж/см².

Легирование аустенитных сталей, применяемых в условиях глубокого холода

Наличие в аустенитной стали мартенситной составляющей снижает ее пластичность и вязкость при низких температурах, поэтому минимальная степень легированности должна обеспечивать определенное соотношение аустенита и мартенсита, необходимое для получения заданных свойств.

В работе [7], ставшей в значительной степени этапной, предпринята попытка установить целесообразные пределы легирования холодостойких аустенитных сталей

относительно большим количеством легирующих элементов – марганцем, никелем и хромом, которые образуют с железом твердые растворы замещения.

Состав изучаемых сталей рассчитан так, чтобы изменение исследуемого элемента в заданных пределах обеспечило получение структуры от смешанной аустенитно-мартенситной до стабильно аустенитной при всех исследованных температурах при охлаждении и деформации. Структура изучаемых сталей приведена в табл. 7. Необходимо отметить, что при испытании на ударную вязкость в изломе образуется меньшее количество α -фазы, чем при испытании на статическое растяжение.

Таблица 7

Структура холодоустойких аустенитных сталей

Сталь	Фазовый состав сталей при температуре, °C		
	20	-196	-253
X12Г15	$\gamma/(\gamma+\alpha'')$	$(\gamma+\alpha')/(\gamma+\alpha'+\alpha'')$	$(\gamma+\alpha')/(\gamma+\alpha'+\alpha'')$
X12Г20	$\gamma/(\gamma+\alpha'')$	$\gamma/(\gamma+\alpha'')$	$\gamma/(\gamma+\alpha'')$
X12Г25	γ/γ	γ/γ	γ/γ
X12Г30	γ/γ	γ/γ	γ/γ
X17Н10	$\gamma/(\gamma+\alpha'')$	$(\gamma+\alpha')/(\gamma+\alpha'+\alpha'')$	$(\gamma+\alpha')/(\gamma+\alpha'+\alpha'')$
X17Н15	γ/γ	$(\gamma+\alpha'')/(\gamma+\alpha'')$	$(\gamma+\alpha'')/(\gamma+\alpha'')$
X17Н20	γ/γ	γ/γ	γ/γ
X17Н25	γ/γ	γ/γ	γ/γ
X17Н30	γ/γ	γ/γ	γ/γ
H25X5	γ/γ	$\gamma/(\gamma+\alpha'')$	$\gamma/(\gamma+\alpha'')$
H25X10	γ/γ	γ/γ	γ/γ
H25X15	γ/γ	γ/γ	γ/γ
H25X20	γ/γ	γ/γ	γ/γ
H25X25	γ/γ	γ/γ	γ/γ
Примечания:			
1. В числителе дан состав после охлаждения, в знаменателе – после охлаждения и пластической деформации при испытании на растяжение.			
2. Фазы: γ – аустенит; α' – мартенсит охлаждения; α'' – мартенсит деформации.			
3. При температурах -196 и -253°C в стали X12Г15 наряду с образованием α -фазы может образоваться ϵ -фаза (немагнитный мартенсит).			

Основные требования, предъявляемые к сталям, применяющимся при температурах от 20 до -253 °C – это максимальная прочность при комнатной температуре и необходимые пластичность и ударная вязкость при низкой температуре, обеспечивающие требующуюся надежность изделий при эксплуатации [8].

Испытания на статическое растяжение проводили на гладких образцах диаметром 5 мм и надрезанных (радиус в вершине выточки 0,25 мм, глубина выточки 1,7 мм). Коэффициент концентрации напряжений на образцах с надрезом, подсчитанный по формуле Г. Нейбера, составил $\alpha_\sigma=3,2$ мм. Испытания на ударную вязкость проводили на цилиндрических образцах с кольцевой выточкой глубиной 2 мм и радиусом в вершине 0,9; 0,6 и 0,25 мм. Кроме того, ударную вязкость определяли на образцах с предварительно нанесенной усталостной трещиной.

В работе [9] при различных температурах исследованы структура и свойства аустенитных сталей, легированных кобальтом. Сделан вывод о благоприятном воздействии кобальта, обеспечивающем необходимую прочность в сочетании с высокой ударной вязкостью, пластичностью и низкой склонностью к хрупкому разрушению.

Влияние марганца на свойства сталей криогенного назначения

По мере увеличения содержания марганца в стали снижается температура начала мартенситного превращения, но при этом также снижается предел прочности. При полной стабильности аустенита дальнейшее увеличение содержания марганца не изменяет прочность. Марганец не влияет на предел текучести при всех его содержаниях независимо от конечной структуры стали после испытания. При увеличении содержания марганца непрерывно увеличивается пластичность, определенная на гладких и надрезанных образцах, а также чувствительность к концентрации напряжений σ_B^H/σ_B . При достижении полной стабильности аустенита (при 25% (по массе) Mn) сталь обладает достаточно высокой пластичностью на гладких и надрезанных образцах при -253 °С. Значения ψ и ψ^H составляют при этом 30 и 15% соответственно.

Величина и характер изменения ударной вязкости исследованных сталей зависят от радиуса в вершине выточки. При радиусе надреза 0,9 мм ударная вязкость не зависит от содержания марганца, несмотря на то, что в плавках с 15 и 20% (по массе) Mn аустенит частично превращается в мартенсит. При уменьшении радиуса надреза с 0,9 мм до 0 (образец с трещиной) ударная вязкость стали X12Г15 заметно снижается. С увеличением содержания марганца до 25% (по массе) ударная вязкость возрастает для образцов с радиусом надреза 0,6 и 0,25 мм и образцов с трещиной. При дальнейшем увеличении содержания марганца ударная вязкость остается высокой и не изменяется. Например, на образцах с трещиной при -253 °С она составляет 100 кДж/м².

Таким образом, марганец почти не влияет на характеристики статической прочности стали со стабильным аустенитом и повышает ее ударную вязкость при низких температурах. При малых его содержаниях ударная вязкость может расти в результате уменьшения количества мартенсита охлаждения и деформации [10].

Влияние никеля на свойства сталей криогенного назначения

Никель, так же как и марганец, не влияет на прочность стабильной аустенитной стали при комнатной температуре. Сталь X17Н10 претерпевает $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение при охлаждении и деформации при температурах -196 и -253 °С. Состав стали X17Н15 близок к стабильному. В соответствии с этим при увеличении содержания никеля с 10 до 15% (по массе) значительно возрастают значения ψ^H и σ_B^H/σ_B ; при дальнейшем повышении содержания никеля эти характеристики постоянны. Следует отметить, что при увеличении содержания никеля в стали с 10 до 30% (по массе) относительное сужение площади поперечного сечения оставалось неизменным. Такая же зависимость ударной вязкости от содержания никеля определена на образцах с радиусом в вершине надреза 0,9; 0,6 и 0,25 мм при температуре -253 °С. При переходе от аустенито-мартенситной структуры [11] к стабильной аустенитной у сталей, содержащих до 25% (по массе) никеля, ударная вязкость повышается.

Влияние хрома на свойства сталей криогенного назначения

Хром несколько повышает предел прочности стали. При содержании хрома от 5 до 25% (по массе) предел прочности возрастает на ~100 МПа, предел текучести при этом практически не меняется. Как и в обычных коррозионностойких сталях хром является главным элементом, придающим криогенным сталям высокую коррозионную стойкость, в том числе при соприкосновении с агрессивными средами [12]. Роль хрома заключается в том, что он обеспечивает способность стали к пассивации.

Влияние углерода на механические свойства аустенитной стали при низких температурах

Аустенитные нержавеющие стали X21H5Г7А и X17H4Г9А, легированные азотом, в закаленном состоянии обладают высокой прочностью, хорошими пластичностью и ударной вязкостью до $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ (температура кипения жидкого водорода) [9]. Однако даже при кратковременной выдержке при температурах $600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ударная вязкость и пластичность сталей снижаются до значений, не позволяющих использовать их как конструкционный материал при низких температурах [8].

Показано, что снижение ударной вязкости стали X21H5Г7А вызвано выделением по границам зерен карбида хрома Cr_{23}C_6 ; при этом азот, по-видимому, не участвует в процессах охрупчивания при отпуске. В связи с этим представляло интерес установить предельно допустимое содержание углерода в стали, которое не вызывало бы охрупчивания при отпуске при указанных температурах.

Химический состав исследованных сталей приведен в табл. 8 [13].

Таблица 8

Химический состав* сталей X21H5Г7А и X17H4Г9А

Сталь	Содержание элементов, % (по массе)				
	Si	Mn	Ni	Cr	N ₂
X21H5Г7А	0,15–0,18	7,3–7,8	5,8–5,9	20,5–21,2	0,29–0,31
X17H4Г9А	0,11–0,19	11,4–11,8	15,7–5,9	17,6–17,7	0,30–0,32

* Содержание углерода в обеих сталях изменялось от 0,005 до 0,08% (по массе).

Чувствительность к отпуску сталей определяется содержанием углерода. Для стали X21H5Г7А плавки, содержащие 0,03% (по массе) С и менее, не подвержены охрупчиванию даже при температуре $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ и максимальной длительности отпуска 80 мин. Увеличение содержания углерода до 0,05% (по массе) резко снижает ударную вязкость стали при низких температурах уже после кратковременного отпуска (5 мин). Плавки стали X17H4Г9А, содержащие 0,015% (по массе) С и менее, не чувствительны к отпуску.

Предварительная обработка образцов состояла из закалки с $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воде и отпуска в свинцовой ванне при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 20 мин.

Результаты фазового анализа показали, что в состав осадка выделяется составляющая – карбид M_{23}C_6 . Химический анализ показал, что металлическая составляющая карбида состоит из, % (по массе): 91,65 Cr; 5,7 Fe; 2,65 Mn. Другие фазы в осадке не обнаружены. Карбид Cr_{23}C_6 при отпуске выделяется по границам зерен.

При уменьшении содержания углерода прочность сталей X21H5Г7А и X17H4Г9А снижается. В стали X17H4Г9А прочность снижается равномерно по мере уменьшения содержания углерода. В стали X21H5Г7А снижение прочности наиболее существенно при снижении содержания углерода до 0,005% (по массе). Установлено также, что углерод в изученных пределах не влияет на значения удлинения и сужения стали.

Исследования зарубежных авторов в области криогенных материалов

В связи с широким применением сжиженных газов в промышленной, военной технике и лабораторной практике большое внимание уделяется материалам для резервуаров и криогенного оборудования. Ранее в этих целях использовали медь, нержавеющую сталь и алюминий; однако в настоящее время значительный интерес вызывают более дешевые по сравнению с применяемыми материалами никелевые стали с малым содержанием углерода [14].

При низких температурах важнейшим свойством конструкционного материала является уже не его прочность, а сопротивление воздействию ударных нагрузок и вязкость разрушения, поскольку наиболее резко с уменьшением температуры снижается вязкость разрушения железа. Ударная вязкость стали зависит не только от температуры, но и от содержания углерода: чем меньше углерода, тем до более низкой температуры материал остается вязким.

Среди других факторов, влияющих на температуру перехода вязкого состояния в хрупкое, самым важным является размер зерна, получающийся в результате технологического производства – в частности, раскисления и термической обработки. Полностью раскисленные малоуглеродистые стали с мелкозернистой структурой при соответствующем составе обладают хорошей ударной вязкостью до температуры $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как грубозернистые частично раскисленные стали (кипящие) становятся полностью хрупкими уже около температуры $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Добавка никеля снижает температуру перехода и способствует некоторому расширению интервала температур, в котором происходит резкое снижение значений ударной вязкости, что делает сталь менее чувствительной к небольшим колебаниям температуры.

Сталь с содержанием никеля 5% (по массе) используется для емкостей, работающих под давлением при температурах до $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Все эти стали могут применяться как в литом, так и в обработанном под давлением состоянии. Для получения мелкозернистой структуры сталь полностью раскисляют алюминием, остаточное содержание которого не должно превышать 0,05% (по массе). Максимально допустимое содержание серы и фосфора составляет 0,020% (по массе), но для получения лучшей вязкости разрушения при низких температурах содержание этих элементов должно быть меньше 0,015% (по массе).

Содержание углерода в сталях с 3,5 и 9% (по массе) никеля, согласно стандарту ASTM, не должно превышать 0,20 и 0,13% (по массе) соответственно.

Стали с содержанием 2,25–9% (по массе) никеля обычно применяются в нормализованном или закаленном и отпущенном состоянии. Для стали с 3,5% (по массе) никеля рекомендуемая температура нормализации (заковки) составляет $870\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура отпуска $620\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура отпуска может быть несколько повышена, но не более $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, в противном случае резко снижается ударная вязкость при низких температурах.

Сталь с 9% (по массе) никеля используется как после двойной нормализации (точнее двойной воздушной заковки, так как охлаждение на воздухе приводит при 9% (по массе) никеля к образованию мартенситной структуры) и отпуска, так и в закаленном и отпущенном состоянии; в последнем случае прочность несколько больше. Двойная нормализация проводится при температурах 900 и $790\text{ }^{\circ}\text{C}$, затем осуществляется отпуск при $570\text{ }^{\circ}\text{C}$, в процессе которого образуется некоторое количество аустенита.

Листы можно поставлять в горячекатаном состоянии, а двойную нормализацию и отпуск или закалку и отпуск проводить на последней стадии приготовления изделий. Небольшая холодная деформация, неизбежная при изготовлении (особенно резервуаров высокого давления), почти не влияет на ударную вязкость при низких температурах, но если обжатие $>3\%$, то материал должен быть подвергнут отпуску для снятия напряжений.

В работе [15] исследована высокомарганцевая сталь, легированная титаном, ванадием и молибденом. Отмечено, что сталь обладает высокой стабильностью размеров зерна аустенита вследствие образования на границах зерен дисперсных выделений карбида (Ti, V, Mo)C. Сталь показала высокие механические свойства при комнатной температуре и температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ и рекомендована для изготовления цистерн, содержащих сжиженный природный газ.

В работе [16] исследована высокомарганцевая сталь легированная 6,3% (по массе) Cr и 0,2% (по массе) N , путем испытания на растяжение в окружающей атмосфере и ударного испытания при температуре -196°C . Отмечено, что твердорастворное упрочнение в рассматриваемой стали в результате растворения азота является наиболее эффективным механизмом повышения предела текучести стали в отличие от зернограничного упрочнения и дисперсионного твердения с выделением нитрида алюминия, как это происходит в традиционных азотистых сталях. Упрочнение как в объеме зерен, так и на их границах происходит в результате выделения нитрида алюминия. Сталь рекомендована для изготовления цистерн и других емкостей, содержащих сжиженный природный газ.

Безуглеродистые коррозионностойкие мартенситостареющие стали криогенного назначения

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны коррозионностойкие мартенситостареющие стали повышенной прочности с весьма низким содержанием углерода, легированные хромом, никелем, молибденом и титаном. Титан вводится в небольших количествах для связывания углерода и азота в карбонитриды.

Сталь ВНС-25 (03X12N10MTP-ВД) предназначена для работы при криогенных температурах до -253°C , обладает высокими прочностью ($\sigma_{\text{в}} \geq 980$ МПа) и ударной вязкостью, хорошо сваривается всеми видами сварки, не требует термической обработки после сварки и пайки. Сталь внедрена для ответственных деталей жидкостных реактивных двигателей.

Сталь ВНС-49 (03X9N9K5M3) с прочностью $\sigma_{\text{в}} \geq 1130$ МПа рекомендована для силовых деталей и узлов (баков, гидравлических насосов, арматуры и др.), работающих при криогенных температурах до -253°C , в том числе сварных, подвергаемых и не подвергаемых термообработке после сварки.

Свойства мартенситостареющих сталей представлены в табл. 9.

Таблица 9

Механические свойства сталей ВНС-25 и ВНС-49

Сталь	Температура испытания, °C	σ _в	σ _{0,2}	σ ₋₁ ^H , МПа (K _t =2,2)	KCU	KCV
		МПа			кДж/м ²	
ВНС-25	20	980	910	350	190	—
	-253	1620	1390	—	98	39
ВНС-49	20	1130	1080	412	134	—
	-253	1815	1665	—	75	—

Уровень прочности стали ВНС-25, достигаемый путем старения, определяется содержанием титана, а стали ВНС-49 – содержанием кобальта и молибдена. Хорошая ударная вязкость мартенситостареющих сталей при значительной прочности достигается при содержании никеля около 9–10% (по массе). Высокопрочные мартенситостареющие стали должны содержать достаточное количество никеля для увеличения подвижности дислокаций. Более высокое содержание никеля может сдвигать сталь в аустенитный или переходный класс [17].

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.

2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
3. Громов В.И., Вознесенская Н.М., Покровская Н.Г., Тонышева О.А. Высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали ФГУП «ВИАМ» для изделий авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 159–174. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-159-174.
4. Лукин В.И., Ковальчук В.Г., Иода Е.Н. Сварка плавлением – основа сварочного производства // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 130–143. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-130-143.
5. Лебедев Д.В. Конструктивная прочность криогенных сталей. М.: Металлургия, 1976. 264 с.
6. Ульянин Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы: справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 256 с.
7. Ульянин Е.А., Овсянников Б.М. О легировании аустенитных сталей для службы в условиях глубокого холода // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1970. №6. С. 20–23.
8. Большаков А.М., Андреев Я.М. Анализ разрушений металлоконструкций, работающих в условиях Севера // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №S1 (38). С. 27–31. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S1-27-31.
9. Мальцева Л.А., Задворкин С.М., Вахонина К.Д., Левина А.В., Шарапова В.А., Мальцева Т.В. Перспективная аустенитная сталь для криогенной техники // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2016. №5-3 (47). С. 138–143. DOI: 10.18454/IRJ.2016.47.124.
10. Luo Q., Wang H.H., Li G.Q. et al. On mechanical properties of novel high-Mn cryogenic steel in terms of SFE and microstructural evolution // *Materials Science and Engineering: A*. 2019. Vol. 753. No. 10. P. 91–98.
11. Тонышева О.А., Вознесенская Н.М., Шестаков И.И., Елисеев Э.А. Влияние режимов высокотемпературной термомеханической обработки на структуру и свойства высокопрочной коррозионностойкой стали аустенито-мартенситного класса 17X13H4K6CAM3ч // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №1 (46). С. 11–16. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-11-16.
12. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 38–52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
13. Morris J.W., Mridha S. Cryogenic Steels // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001. P. 1849–1851. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11227-5.
14. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
15. Wang X., Sun X., Song C. et al. Evolution of microstructures and mechanical properties during solution treatment of a Ti–V–Mo-containing high-manganese cryogenic steel // *Materials Characterization*. 2018. Vol. 135. P. 287–294.
16. Wang X., Sun X., Song C. et al. Enhancement of yield strength by chromium/nitrogen alloying in high-manganese cryogenic steel // *Materials Science and Engineering: A*. 2017. Vol. 698. P. 110–116.
17. Потак Я.М. Высокопрочные стали. М.: Металлургия, 1972. 208 с.